

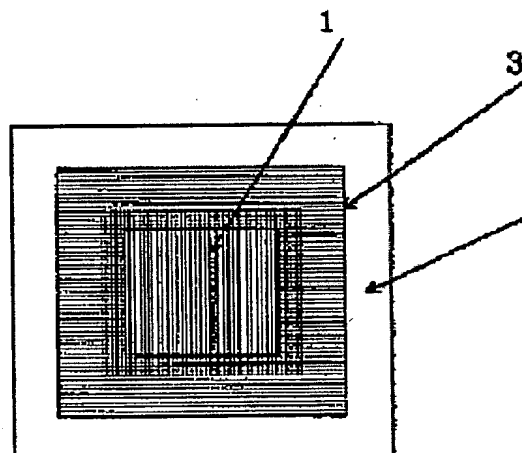
**MANUFACTURE OF CATALYST LAYER**

**Patent number:** JP2000299119  
**Publication date:** 2000-10-24  
**Inventor:** TOTSUKA KAZUHIDE  
**Applicant:** JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD  
**Classification:**  
- **International:** H01M8/02; H01M4/88; H01M8/10  
- **European:**  
**Application number:** JP19990109413 19990416  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP2000299119**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To directly form a uniform catalyst layer on an electrolyte film to permit high output by forming the catalyst layer containing a catalyst and an electrolyte, on one surface or both surfaces of the electrolyte film containing alcohol with a specific number of carbon or less.

**SOLUTION:** An alcohol treatment for dipping an electrolyte film in alcohols to include alcohols is applied. The alcohols are to have the carbon number of four or less. The electrolyte film 1 subjected to the alcohol treatment is disposed on a plate 2, and excess water and alcohol existing between the plate 2 and the electrolyte film 1 subjected to an alcohol treatment are squeezed out using a squeegee blade or the like to bring the electrolyte film 1 subjected to alcohol treatment, into close contact with the plate 2. A frame-like sheet 3 with an opening is disposed at the electrolyte film 1 subjected to alcohol treatment, and the frame-like sheet 3 is brought into close contact with the electrolyte film 1. Catalyst-dispersed material is applied to the electrolyte film 1 in the fixed state from the opening, and dried to form a catalyst layer-electrolyte joint body.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-299119

(P2000-299119A)

(43)公開日 平成12年10月24日(2000. 10. 24)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード(参考)
H 0 1 M	8/02	H 0 1 M	E 5 H 0 1 8
	4/88		K 5 H 0 2 6
	8/10		

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平11-109413

(22)出願日 平成11年4月16日(1999. 4. 16)

(71)出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地

(72)発明者 戸塚 和秀

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地 日本電池株式会社内

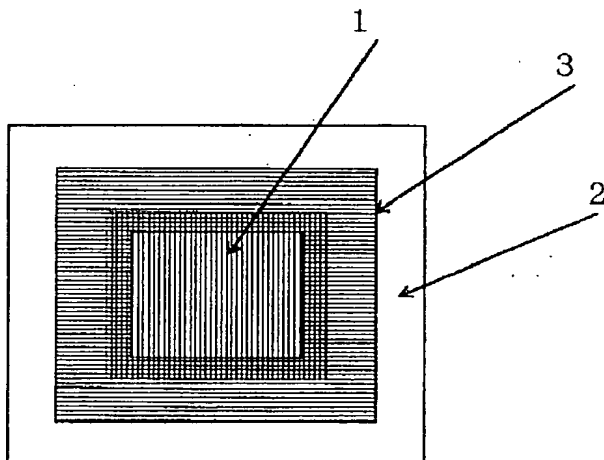
Fターム(参考) 5H018 AA06 AA07 AS01 BB05 BB08  
CC06 DD08 EE03 EE05 EE18  
5H026 AA03 AA06 CC03 CX05 EE02  
EE05 EE19

(54)【発明の名称】 触媒層の製造方法

(57)【要約】

【課題】電解質膜に触媒層を接合する方法は種々あるが、いずれも良好な接合体が得られず、また、触媒層と電解質膜の均一性が低下した。

【解決手段】炭素数が4以下のアルコールを含む電解質膜の片面もしくは両面に、触媒と電解質を含む触媒層が形成された触媒体を使用する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質膜に炭素数が4以下のアルコールを含浸し、次いで前記電解質膜の片面もしくは両面に、触媒と電解質を含む触媒層を形成することを特徴とする、触媒層-電解質接合体の製造方法。

【請求項2】 電解質膜に炭素数が4以下のアルコール類を含浸し、次いで前記電解質膜を平板上に配置して、次いで前記電解質膜の上面に開口部を有する額縁状シートを配し、次いで前記額縁状シートその開口部から電解質膜に触媒と電解質を含む触媒分散物を塗布することを特徴とする、請求項1記載の触媒層-電解質接合体の製造方法。

【請求項3】 開口部を有する額縁状シートの厚みにより、触媒層の厚みを制御することを特徴とする、請求項2記載の触媒層-電解質接合体の製造方法。

【請求項4】 請求項1～3記載の製造方法で作製された触媒層-電解質接合体を備えたことを特徴とする電気化学装置。

【請求項5】 電気化学装置が固体高分子電解質型燃料電池もしくは直接メタノール燃料電池であることを特徴とする、請求項4記載の電気化学装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 電解質膜を有する電気化学装置、たとえば燃料電池、とくに固体高分子電解質型燃料電池および直接メタノール燃料電池の電極の触媒体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 電解質膜を備える電気化学装置には、たとえば固体高分子電解質型燃料電池、直接メタノール燃料電池、水電解装置、食塩電解槽、オゾン発生装置、酸素分離装置、水素分離装置あるいは酸素センサーなどがある。これらの電気化学装置は、電解質膜の片面にカソード、他面にアノードを配した構造である。

【0003】 電解質膜としては、スルホン酸基やカルボン酸基などのイオン交換基を有するイオン交換膜が用いられ、例えばパーフロロスルホン酸樹脂膜、パーフロロカルボン酸膜やビニルベンゼンスルホン酸樹脂膜などがある。これら膜は水を含んだ状態で良好なプロトン伝導性を示し電解質として機能する。

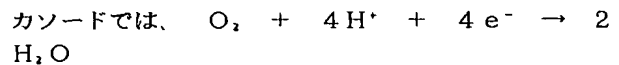
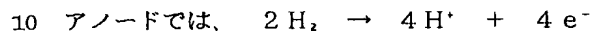
【0004】 固体高分子電解質型燃料電池は、アノードに燃料として例えば水素およびカソードに酸化剤として例えば酸素とを供給して電気化学的に反応させて、電力を得る電気化学装置である。アノードおよびカソードはガス拡散電極であり、電解質膜の片面にアノードを、他面にカソードを接合してガス拡散電極-電解質膜接合体を構成する。

【0005】 ガス拡散電極はガス拡散層と触媒層とからなり、アノードおよびカソードの触媒層は白金族金属の金属粒子あるいはこれらの粒子を担持したカーボン粒子

などを触媒として備えており、ガス拡散層は撥水性を有する多孔質なカーボンペーパーなどが用いられる。

【0006】 このガス拡散電極-電解質膜接合体をガス供給流路が形成されたガス不透過性の一对のセパレータで挟持して基本単位となる単電池を構成する。この単電池を複数個積層して固体高分子電解質型燃料電池を構成する。

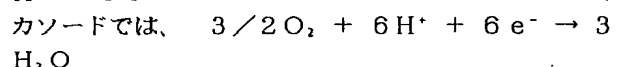
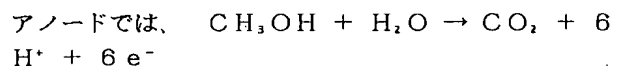
【0007】 固体高分子電解質型燃料電池を作動させると、



の電気化学反応が進行する。

【0008】 直接メタノール燃料電池は、酸化剤として例えば酸素をカソードに、燃料として例えばメタノールと水の混合物をアノードに供給して電気化学的に反応させて、電力を得る電気化学装置である。電解質膜の一方の面にカソード電極が、他方の面にアノード電極が配される。カソード電極およびアノード電極は、たとえば白金族金属の粒子やその合金の粒子あるいはそれらの粒子を担持したカーボン粒子などを触媒として備えた触媒層を有する。

【0009】 直接メタノール型燃料電池を作動させると、



の電気化学反応が進行する。

30 【0010】 電気化学反応が進行する触媒層は、少なくとも電解質の溶液と触媒とを含むペースト状あるいはスラリー状の触媒分散物から作製される。例えば、USP 5211984号では触媒分散物から離型紙に触媒層を形成した後、電解質膜に触媒層を加熱圧接により転写する方法が提案されている。

【0011】 また、特公平2-7398号では、触媒分散物からシート状の触媒層を形成し、それを電解質膜の一体に加熱圧接する方法が提案されている。このほかにも、電子伝導性の基板に触媒分散物を塗布して触媒層を形成し、電解質膜に一体に加熱圧接する方法あるいは、触媒分散物を電解質膜に塗布して触媒層を形成する方法が種々提案されている。

【0012】 この他には、例えば特公昭59-42078号や特公平2-43830号には電解質膜の表面に白金族金属の無電解メッキを施す方法が提案されている。

## 【0013】

【発明が解決しようとする課題】 上記のような、あらかじめ触媒層を作製してから転写や加熱圧接により電解質膜と一体にする、触媒層-電解質接合体の製造方法の場合、電解質膜と触媒層との良好な接合体を作製するこ

とは困難であることが多い。

【0014】その原因の一つは、電解質膜は水の含量によって寸法変化することに起因する。乾燥状態の電解質膜に触媒層を接合する場合は、接合した後に水を含ませる必要がある。しかしながら、乾燥状態の電解質膜に水を含ませるとその寸法は10～20%も増大する。このために、形成した触媒層－電解質接合体の触媒層の剥離、脱落、ひび割れが発生して均一性が低下する。一方、水を含んだ状態の電解質膜に触媒層を接合する場合は、加熱圧接のときに電解質膜の含水量および温度の急激な変化のために電解質膜が変形し、触媒層および電解質膜の均一性が低下する。

【0015】また、これらの製法は、少なくとも触媒層の形成工程と電解質膜との接合工程と多段階工程になり、また上記の均一性の低下を回避するために種々の対策を必要とし、その作製工程が煩雑になる。

【0016】上述のような触媒層を電解質膜に接合する方法に対して、触媒分散物を電解質膜に直接塗布する方法がある。乾燥状態の電解質膜に触媒分散物を直接塗布する場合は、触媒分散物に含まれる水やアルコール類が電解質膜に吸収されてその寸法が著しく変化する。このために電解質膜に均一な触媒層の形成が困難である。一方、水を含んだ状態の電解質膜に触媒分散物を直接塗布する場合は、前述の触媒分散物に含まれる水やアルコール類の吸収による電解質膜の寸法変化への影響は比較的少ないが、それでも均一な触媒層を形成するためには対策が必要である。また、電解質膜と触媒分散物との親和性が乏しいために、塗布方法によっては均一に触媒分散物を塗布できず、均一な触媒層の形成が困難である。

【0017】本発明は上記の課題を解決するものであり、その目的とするところは、均一な触媒層を電解質膜に直接形成する、簡素な触媒層－電解質接合体の作製方法を提供するものであり、その均一な触媒層を有する触媒層－電解質接合体を用いて高性能な電気化学装置を提供するものであり、とくに高出力な固体高分子電解質型燃料電池および直接メタノール燃料電池を提供するものである。

【0018】

【課題を解決するための手段】少なくとも触媒と電解質の溶液を含む触媒混合物を電解質膜に直接塗布する簡素な触媒層の製造方法において、電解質膜にアルコール類を含浸させることにより、電解質膜と触媒分散物との親和性を向上させ、かつ電解質膜の含水量の変化に起因する電解質膜の寸法変化を抑制することができる。さらに、電解質膜を平板に固定することおよび額縁状シートで覆うことにより、電解質膜の含水量の変化に起因する寸法変化を抑制し、触媒分散物を均一に塗布することを可能とし、これによって均一な触媒層を備えた触媒層－電解質接合体を製造する方法を提供する。

【0019】第一の発明は、炭素数が4以下のアルコー

ルを含む電解質膜の片面もしくは両面に、触媒と電解質を含む触媒層を形成することを特徴とする触媒層－電解質接合体の製造方法である。

【0020】第二の発明は、電解質膜に炭素数が4以下のアルコール類を含浸し、次いで前記電解質膜を平板上に配置して、次いで前記電解質膜の上面に開口部を有する額縁状シートを配し、次いで前記額縁状シートその開口部から電解質膜に触媒と電解質を含む触媒分散物を塗布することを特徴とする触媒層－電解質接合体の製造方法である。

【0021】第三の発明は、開口部を有する額縁状シートの厚みにより、触媒層の厚みを制御することを特徴とする触媒層－電解質接合体の製造方法である。

【0022】第四の発明は、上記の製造方法で作製された触媒層－電解質接合体を備えたことを特徴とする電気化学装置である。

【0023】第五の発明は、前記電気化学装置が固体高分子電解質型燃料電池もしくは直接メタノール燃料電池であることを特徴とする。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明による触媒層－電解質接合体は、少なくとも触媒と電解質の溶液とを含む触媒分散物を調製して、水やアルコール類あるいはそれらの混合物を含んだ状態の電解質膜に触媒分散物を直接塗布することにより形成される。また、水やアルコール類あるいはそれらの混合物を含んだ状態の電解質膜を平板に配置し、さらにその上面に開口部を有する額縁状のシートを配してその開口部から触媒分散物を直接塗布することにより形成される。

【0025】触媒は、白金族金属やその合金の粒子あるいはそれらを担持したカーボンを用いることができる。

【0026】電解質の溶液は、たとえばパーフロロスルホン酸樹脂、パーフロロカルボン酸樹脂あるいはビニルベンゼンスルホン酸樹脂を水とアルコール類の混合溶媒に溶解したものをを用いることができ、たとえば市販されているパーフロロスルホン酸樹脂の溶液としてナフィオンの5wt%溶液を用いることができる。

【0027】電解質の溶液の溶媒は、炭素数が4つ以下のアルコール、たとえばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールや2-ブタノールやこれらの混合物あるいはそれらと水との混合物を用いることができる。

【0028】触媒分散物は、少なくとも触媒と電解質の溶液とを含んでおり、分散媒に少なくとも触媒と電解質の溶液が分散されている。その分散媒は炭素数が4つ以下のアルコール、たとえばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールや2-ブタノールやこれらの混合物あるいはそれらと水との混合物を用いることができる。分散媒に少なくとも触媒と電解質の溶液を加えて攪拌し、分散媒の量を帰るこ

とによりその粘度を調節してスラリー状あるいはペースト状の触媒分散物を調製する。

【0029】電解質膜は、スルホン酸基やカルボン酸基などのイオン交換基を有するイオン交換膜が用いられ、例えばパーフロスルホン酸樹脂膜、パーフロロカルボン酸膜やビニルベンゼンスルホン酸樹脂膜などがある。これらのイオン交換膜は、水を含む状態でプロトン伝導性を示し、電解質膜として機能する。

【0030】これらの電解質膜に触媒分散物を直接塗布して触媒層-電解質接合体を形成する。このとき、電解質膜に洗浄およびプロトン化処理を施した後、水やアルコール類を含ませて触媒分散物を塗布することを特徴とする。たとえば、市販の電解質膜を精製水で数回洗浄した後、過酸化水素水溶液で煮沸して脱脂処理を施し、さらに精製水で数回洗浄する。つぎに、希硫酸などの酸性水溶液で煮沸して電解質膜の対イオンをプロトン型に置換した後、精製水で数回洗浄してプロトン化処理を施す。

【0031】さらに、電解質膜をアルコール類に浸漬してアルコール類を含ませるアルコール処理を施す。そのアルコール類は炭素数が4つ以下のアルコールであり、たとえばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールや2-ブタノールなどを用いることができる。アルコール処理は浸漬の他に、電解質膜にアルコール類を散布するなど方法を用いてもよく、要は電解質膜にアルコールを含ませればよい。

【0032】電解質膜にアルコール類を含ませることにより、アルコール類を含む触媒分散物との親和性が良くなるとともに、触媒分散物からの水やアルコール類の吸収による電解質膜の形状変化を抑制することができる。なお、脱脂処理やプロトン化処理を施さずに、アルコール処理だけを施した電解質膜を用いることもできる。

【0033】アルコール処理を施した電解質膜を平板に配置し、好ましくはそれらを密着させ、さらに電解質膜を覆うように開口部を有する額縁状のシートを配置し、好ましくはそれらを密着させ、触媒分散物を開口部から塗布する。

【0034】その状態の一例を図1、図2および図3に示す。図3は、本発明の触媒分散物の塗布方法に必要な構成材を示したものである。図3において、1はアルコール処理を施した電解質膜、2は平板、3は開口部を有する額縁状のシートで、4は開口部を有する額縁状のシート3の開口部、5は開口部を有する額縁状のシート3の額縁部を示す。それぞれの大きさは、開口部4、アルコール処理を施した電解質膜1、開口部を有する額縁状のシート3および平板2の順に大きくなる。

【0035】図1は、アルコール処理を施した電解質膜1、平板2および開口部を有する額縁状のシート3を配置した状態を上方からみた様子を示す図である。アルコ

ール処理を施した電解質膜1は平板2からはみでることなく、額縁部5のどの辺も少なくとも一部がアルコール処理を施した電解質膜1と重なる状態に配置される。

【0036】図2は、アルコール処理を施した電解質膜1、平板2および開口部を有する額縁状のシート3を配置した状態の断面図である。アルコール処理を施した電解質膜1と平板2、アルコール処理を施した電解質膜1と額縁部5、平板2と額縁部5はそれぞれ密着している。

【0037】平板1は、アルコール処理を施した電解質膜より大きく、水とアルコール類を含んだ状態の電解質膜が密着する程度の滑らかであればよく、例えばガラス、金属あるいはプラスチックなどその材質はいずれでも構わない。

【0038】開口部4の形状は、正方形や長方形などの多角形あるいは円形、楕円形などその形状は任意であり、必要な触媒層の形状と大きさにより選択される。この額縁部の外周部の大きさは、アルコール処理を施した電解質膜より大きいことが好ましく、その開口部以外に位置するアルコール処理を施した電解質膜はこの額縁部5で覆われていることが望ましい。

【0039】この開口部を有する額縁状のシート3には、水やアルコール類を透過し難く、それらを吸収することにより膨潤などの寸法変化が起こらない材質のものを用いることができる。たとえば、ポリエチレン、ポリ塩化ビニルやポリテトラフルオロエチレンなどの高分子あるいはアルミ箔や銅箔などの金属を使用することができる。

【0040】つぎに、上述のアルコール処理を施した電解質膜1、平板2および額縁部5が密着した状態を形成する方法の一例を述べる。アルコール処理を施した電解質膜を平板に配置して、例えばスキージブレードを用いて平板とアルコール処理を施した電解質膜との間に存在する余剰の水やアルコールを掻き出して、アルコール処理を施した電解質膜を平板に密着させることができる。スキージブレードの他にローラーなどを用いることも可能であり、要は余剰の水やアルコールを除いてアルコール処理を施した電解質膜を平板に密着させればよい。

【0041】つぎに、そのアルコール処理を施した電解質膜に、開口部を有する額縁状シートを配置して、例えばスキージブレードを用いて額縁状シートと電解質膜との間に存在する余剰の水やアルコールを掻き出して、額縁状シートを電解質膜に密着させる。このようにして、図1および図2に示すようなエタノール処理を施した電解質膜の片面に平板に配し、他面に開口部を有する額縁状シートで覆って、固定状態の電解質膜を形成する。

【0042】つぎに、固定状態の電解質膜に、開口部から触媒分散物を塗布し、乾燥して触媒層-電解質接合体を形成する。その塗布方法は、たとえば開口部に位置する電解質膜にペースト状の触媒分散物を、スキージブレ

ードを掃引して、均一に引き延ばして塗布することができる。

【0043】その触媒分散物の塗布の一例を図4および図5に示す。図4は、本発明の触媒分散物の塗布方法において、触媒分散物を配置した状態を示す模式図である。平板2と開口部を有する額縁状のシート3とで挟持して固定されたアルコール処理を施した電解質膜1において、その額縁部5に適量の触媒分散物6を配置する。

【0044】図5は、本発明の触媒分散物の塗布方法において、触媒分散物をスキージブレードで引き延ばしている状態を示す模式図である。7はスキージブレードであり、8は塗布された触媒分散物であり、9はスキージブレードを掃引する方向を示す。開口部を有する額縁状のシート3の厚みに応じて開口部4に位置するアルコール処理を施した電解質膜1に触媒分散物6が塗布される。

【0045】図6は、本発明の触媒分散物の塗布方法において、触媒分散物をスキージブレードで掃引して塗布した状態を示す模式図である。触媒分散物を塗布した後、室温で乾燥する。すると、塗布した触媒分散物が電解質膜に固定され、この部分が触媒層になる。この乾燥の工程の間、電解質膜が直接外気に触れることがないので、乾燥に起因する電解質膜の寸法変化は最小限にとどめることができる。

【0046】乾燥後、開口部を有する額縁状のシート3を取り除くと、電解質膜1の表面に触媒層10が形成された触媒層-電解質接合体が得られる。この触媒層10は、電解質膜の寸法変化に起因する剥離、脱落やひび割れの形成の影響を受けず均一なものである。

【0047】触媒分散物を塗布には、スキージブレード以外にも、金属製、プラスチック製やガラス製に棒状のものや板状のものをを用いることができ、要は触媒分散物を均一に引き延ばすことができればよい。

【0048】このとき、開口部を有する額縁状のシートの厚みを種々調節すること、および触媒分散物の溶媒量を調節することにより、任意の厚み触媒層を形成でき、典型的には3~50 $\mu\text{m}$ 、好ましくは5 $\mu\text{m}$ ~15 $\mu\text{m}$ の厚みの触媒層を形成することができる。

【0049】あるいは、触媒分散物を引き延ばして塗布する方法の他に、たとえば触媒分散物をスプレー塗布やスクリーン塗布の方法を用いて、塗布することも可能である。

【0050】塗布された触媒分散物は、室温で数分間放置して乾燥されるが、電解質膜は平板に密着されて額縁状のシートに覆われているので、過剰に乾燥することではなく、電解質膜の面方向の寸法変化はみられない。

【0051】塗布した触媒分散物を乾燥して触媒層を形成した後、額縁状シートを取り去り、平板から触媒層-電解質接合体を取って精製水に浸漬して保管する。精製水に浸漬しても形成した触媒層が脱落したりひび割れが生じるような電解質膜の寸法変化はない。また、この触

媒層の形成した電解質膜はアルコールを含んだ状態であるが、精製水に浸漬することにより含まれるアルコールが電解質膜から除かれる。

【0052】

【実施例】[実施例1] 本発明の触媒層を用いた固体高分子電解質型燃料電池の作製方法の実施例を具体的に説明する。

【0053】まず、触媒と電解質の溶液からなる触媒分散物を調製した。触媒は白金を30wt%担持したカーボン粉末を用い、電解質の溶液は市販の5wt%ナフィオン溶液を用いた。1.5gの触媒を5wt%ナフィオン溶液13mlに添加して30分間攪拌して触媒を分散させた後、攪拌しながら60℃に加熱し、分散媒に対してナフィオンの固形分の重量が15wt%になるまで濃縮した。これを触媒分散物Aとした。

【0054】つぎに、電解質膜の洗浄、プロトン化処理およびアルコールに浸漬する処理を施した。電解質膜は、市販のナフィオン115膜を使用した。ナフィオン115膜を精製水で3回洗浄した後、脱脂処理として3%過酸化水素水で1時間煮沸してから精製水で数回洗浄し、さらに、プロトン化処理として0.5Mの硫酸で1時間煮沸し、精製水で数回洗浄したあと精製水中に保管した。つづいて、電解質膜にエタノールを含ませる処理として、このナフィオン115膜をエタノールに10分間浸漬した。

【0055】つぎに、厚さ12.5 $\mu\text{m}$ のテトラフロロエチレン-ヘキサフロロプロピレン共重合体シートに5cm×5cmの開口部を有する額縁状シートを作製した。プロトン化処理およびアルコール処理を施したナフィオン115膜をガラス板上に配置し、開口部を有する額縁状シートを配置した後、スキージブレードを用いて、ガラス板とナフィオン115膜の間およびナフィオン115膜と額縁状のシートとの間の余剰の水とエタノールとを掻きとり、ナフィオン115膜をガラス板に密着させるとともに額縁状のシートをナフィオン115膜に密着させた。このとき額縁状のシートの開口部に位置するナフィオン115膜表面の余剰の水とエタノールも取り除いた。

【0056】開口部に位置するナフィオン115膜に触媒分散物Aを塗布した。開口部の近傍の額縁部に適量の触媒分散物Aをとり、スキージブレードを掃引して開口部に位置するナフィオン115膜に塗布した。その後、室温で放置して触媒分散物Aを乾燥してナフィオン115膜に約8 $\mu\text{m}$ 厚の触媒層を形成し、精製水中に保存した。

【0057】片面に触媒層を形成したナフィオン115膜を精製水から取り出して、触媒層の形成されている面がガラス板と向かい合うように設置し、スキージブレードを用いて片面に触媒層を形成したナフィオン115膜とガラス板との間に存在する水を掻き取り、それらを密

着させた。

【0058】つぎに、そのナフィオン115膜の他方の面にエタノールを噴霧した後、前述のものと同様の開口部を有する額縁状のシートを配置し、スキージブレードを用いて片面に触媒層を形成したナフィオン115膜と額縁状シートとの間に存在するエタノールを掻き取り、それらを密着させた。このとき額縁状シートの開口部に位置するナフィオン115膜表面の余剰のアルコールも取り除いた。なお、片面に形成した触媒層と他方の面に配置する額縁状のシートの開口部とは膜を介して重なり合うように配置した。

【0059】つぎに、上述の方法と同様に開口部の近傍の額縁部に適量の触媒分散物Aをとり、スキージブレードを掃引して開口部のナフィオン115膜に塗布した。その後、室温で放置して触媒分散物Aを乾燥してナフィオン115膜の他方の面にも約8 $\mu$ m厚の触媒層を形成した触媒層-電解質接合体を作製し、精製水中に保存した。

【0060】上述のナフィオン115膜に形成した触媒層のそれぞれに、厚み0.2mm、大きさ5cm $\times$ 5cmの撥水性を有するカーボンペーパーを120kg/cm<sup>2</sup>、130 $^{\circ}$ C、5分間、加熱圧接することにより接合にして電極-電解質膜接合体を作製した。これを電極-電解質膜接合体Aとした。

【0061】この電極-電解質膜接合体Aをガス流路が加工された一対の金属製セパレータに挟持して固体高分子電解質型燃料電池Aを構成した。

【0062】〔比較例〕比較のために従来の転写法で触媒層を用いて、固体高分子電解質型燃料電池を作製した。まず、実施例1で調製した触媒分散物Aを300メッシュを用いたスクリーン印刷でアルミ箔に塗布した後、乾燥して厚み約8 $\mu$ mの触媒層を形成し、5cm $\times$ 5cmの大きさに裁断した。

【0063】つぎに、実施例1と同様に洗浄およびプロトン化処理を施したナフィオン115膜の両面に上述のアルミ箔上に形成した触媒層を設置して、120kg/cm<sup>2</sup>、90 $^{\circ}$ C、90秒間、加熱圧接して触媒層をナフィオン115膜に転写して、触媒層-電解質接合体を得た。このときアルミ箔に形成した触媒層はナフィオン115膜と向かい合う方向に、かつ膜を介して片面の触媒層と他面の触媒層との位置が一致するように配置した。

【0064】実施例1と同様に、上述のナフィオン115膜に形成した触媒層のそれぞれに、厚み0.2mm、大きさ5cm $\times$ 5cmの撥水性を有するカーボンペーパーを120kg/cm<sup>2</sup>、130 $^{\circ}$ C、5分間、加熱圧接することにより接合にして電極-電解質膜接合体を作製した。これを電極-電解質膜接合体Bとした。

【0065】この電極-電解質膜接合体Bをガス流路が加工された一対の金属製セパレータに挟持して固体高分子電解質型燃料電池Bを構成した。

【0066】実施例1で作製した固体高分子電解質型燃料電池Aと比較例で作製した固体高分子電解質型燃料電池Bとの電流-電圧特性を測定した。これらの固体高分子電解質型燃料電池は同じ条件で作動させた。すなわち、燃料ガスには純水素を用いて60 $^{\circ}$ Cに設定したバブラー式の加湿器で加湿した後、利用率が70%になる流量で電池に供給した。酸化ガスには純酸素を用いて60 $^{\circ}$ Cに設定したバブラー式の加湿器で加湿した後、利用率が50%になる流量で電池に供給した。反応ガスは、それぞれ大気圧で供給した。電池には65 $^{\circ}$ Cのクーラントを循環して、電池温度を一定に保った。

【0067】実施例1で作製した固体高分子電解質型燃料電池Aと比較例で作製した固体高分子電解質型燃料電池Bの電流-電圧特性を図7に示す。図7から明らかなように、電解質膜（実施例ではナフィオン115膜）に触媒分散物を直接塗布する方法により形成した触媒層は、高い電流密度での電池電圧の低下が少なく、優れた特性を示した。本発明の触媒層は、その作製方法が簡素であることに加えて固体高分子電解質型燃料電池の高出力化に効果があることが示された。

【0068】〔実施例2〕本発明の触媒層-電解質接合体を用いた直接メタノール燃料電池の作製方法の一例を具体的に説明する。

【0069】実施例1と同様にして、触媒と電解質の溶液からなる触媒分散物を調製した。触媒は白金を20wt%およびルテニウムを20wt%担持したカーボン粉末を用いて、電解質の溶液は市販の5wt%ナフィオン溶液を用いた。1.5gの触媒を5wt%ナフィオン溶液11.2mlに添加して30分間攪拌して触媒を分散させた後、攪拌しながら60 $^{\circ}$ Cに加熱し、分散媒に対してナフィオンの固形分の重量が15wt%になるまで濃縮した。これを触媒分散物Cとした。

【0070】実施例1同様にして、洗浄、プロトン化処理およびエタノール処理を施したナフィオン115膜をガラス板状に配置し、開口部を有する額縁状シートを配置した後、スキージブレードを用いて、余剰の水とエタノールとを掻き取り、ナフィオン115膜、ガラス板および額縁状シートそれぞれを密着させた。この額縁状のシートは、実施例1で使用したものと同様に12.5 $\mu$ mのテトラフロロエチレン-ヘキサフロロプロピレン共重合体シートに5cm $\times$ 5cmの開口部を形成したものをを用いた。このとき額縁状シートの開口部に位置するナフィオン115膜表面の余剰の水とエタノールも取り除いた。

【0071】実施例1と同様の方法で、ナフィオン115膜に触媒分散物Cを塗布して、触媒層を形成した。すなわち、開口部の近傍の額縁部に適量の触媒分散物Cをとり、スキージブレードを掃引して開口部のナフィオン115膜に塗布した。その後、室温で放置して触媒分散物Cを乾燥してナフィオン115膜に約8 $\mu$ m厚の触媒

層を形成し、精製水中に保存した。つぎに、この片面に触媒層を形成したナフィオン115膜を精製水から取り出して、触媒層の形成されている面がガラス板と向かい合うように設置し、スキージブレードを用いて片面に触媒層を形成したナフィオン115膜とガラス板との間に存在する水を抜き取り、それらを密着させた。

【0072】つぎに、そのナフィオン115膜の他方の面にエタノールを噴霧した後、前述のものと同様の開口部を有する額縁状シートを配置し、スキージブレードを用いて片面に触媒層を形成したナフィオン115膜と額縁状シートとの間に存在するエタノールを抜き取り、それらを密着させた。このとき額縁状シートの開口部に位置するナフィオン115膜表面の余剰のエタノールも取り除いた。なお、片面に形成した触媒層と他方の面に配置する額縁状のシートの開口部とは膜を介して重なり合うように配置した。

【0073】つぎに、前述の方法と同様に開口部の近傍の額縁部に適量の触媒分散物Aをとり、スキージブレードを掃引して開口部のナフィオン115膜に塗布した。その後、室温で放置して触媒分散物Aを乾燥してナフィオン115膜の他方の面にも約8μm厚の触媒層を形成して、触媒層-電解質接合体を作製し、精製水中に保存した。

【0074】上述のナフィオン115膜の一方の面に形成した触媒分散物Cからなる触媒層に、厚み0.2mm、大きさ5cm×5cmのカーボンペーパーを、他方の面に形成した触媒分散物Aからなる触媒層に撥水性を有するカーボンペーパーを120kg/cm<sup>2</sup>、130℃、5分間、加熱圧接することによりそれぞれを接合にして、電極-電解質膜接合体を作製した。これを電極-電解質膜接合体Cとした。

【0075】この電極-電解質膜接合体Cをガス流路が加工された一対の金属製セパレータに挟持して直接メタノール燃料電池Cを構成した。この直接メタノール燃料電池Cの燃料極（アノード）には白金とルテニウムとを担持したカーボン触媒を含む触媒分散物Cから作製された触媒層を、空気極（カソード）には白金を担持したカーボン触媒を含む触媒分散物Aから作製した触媒層をそれぞれ配した。

【0076】この直接メタノール燃料電池を、つぎの条件で作動させて、電流-電圧特性を測定した。カソードに3気圧に加圧した酸素を供給し、アノードに2気圧に加圧した1Mのメタノール/水を供給した。電池には110℃のクーラントを循環して、電池温度を一定に保った。

【0077】実施例2で作製した直接メタノール燃料電池Cの電流-電圧特性を図8に示す。本発明の触媒層の

製造方法は、直接メタノール燃料電池にも有効であることが確かめられた。

【0078】

【発明の効果】本発明は、電解質膜に均一な触媒層を形成した触媒層-電解質接合体の製造方法を提供し、本発明の製造方法で作製した触媒層-電解質接合体の触媒層は、電解質膜の寸法変化に起因する剥離、脱落やひび割れの影響を受けず、均一なものとなり、均一な触媒層を有する触媒層-電解質接合体を使用した電気化学装置、とくに固体高分子電解質型燃料電池および直接メタノール燃料電池を高出力にすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】アルコール処理を施した電解質膜、平板および開口部を有する額縁状のシートを配置した状態を上からみた様子を示す図である。

【図2】アルコール処理を施した電解質膜1、平板2および開口部を有する額縁状のシート3を配置した状態を断面方向からみた様子を示す図である。

【図3】本発明の触媒分散物の塗布方法に必要な構成材を示す。

【図4】本発明の触媒分散物の塗布方法において、触媒分散物を配置した状態を示す模式図。

【図5】本発明の触媒分散物の塗布方法において、触媒分散物をスキージブレードで引き延ばしている状態を示す模式図。

【図6】本発明の触媒分散物の塗布方法において、触媒分散物をスキージブレードで掃引して塗布した状態を示す模式図。

【図7】本発明の触媒層を備えた電極-電解質膜接合体を用いて構成した固体高分子電解質型燃料電池Aおよび従来法で作製した触媒層を備えた電極-電解質膜接合体を用いて構成した固体高分子電解質型燃料電池Bの電流-電圧特性を示す図。

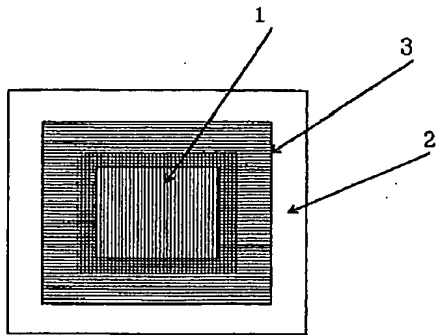
【図8】本発明の触媒層を備えた電極-電解質膜接合体を用いて構成した直接メタノール燃料電池Cの電流-電圧特性を示す図。

【符号の簡単な説明】

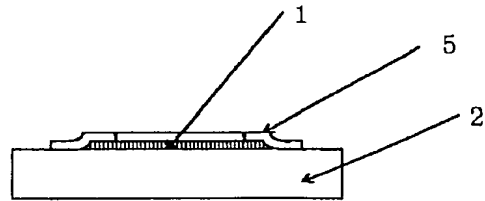
- 1 アルコール処理を施した電解質膜
- 2 平板
- 3 開口部を有する額縁状シート
- 4 開口部を有する額縁状シート3の開口部
- 5 開口部を有する額縁状シート3の額縁部
- 6 触媒分散物
- 7 スキージブレード
- 8 塗布された触媒分散物
- 9 スキージブレードの掃引方向
- 10 触媒層



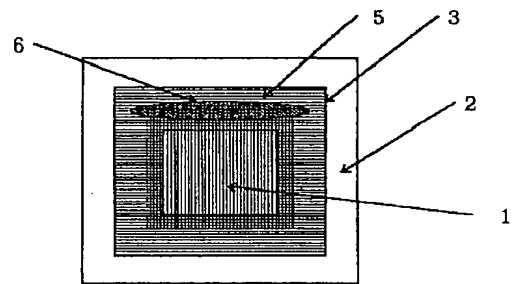
【図1】



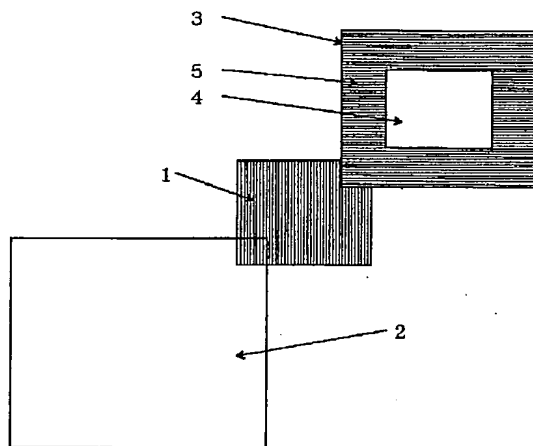
【図2】



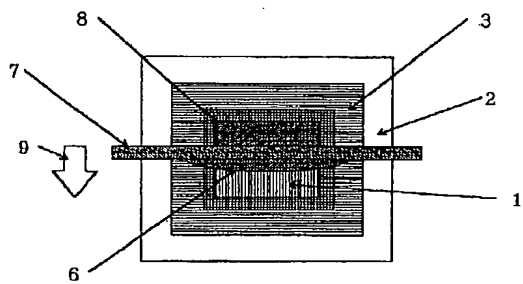
【図4】



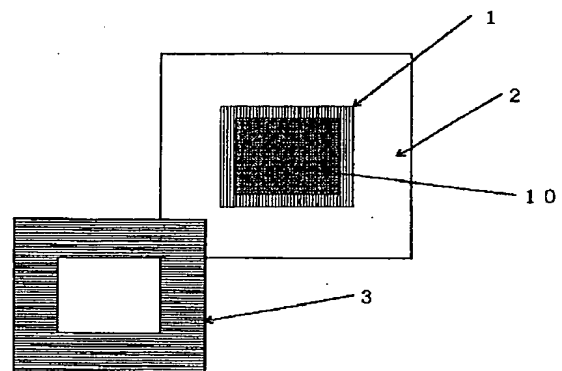
【図3】



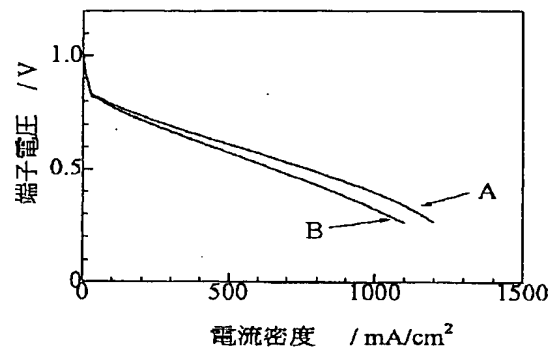
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

